

Reforma a vapor de biogás simulado usando óxidos mistos NiMgAl, NiMgAlGd e NiMgAlPr

Emerson Léo Schultz¹, Itânia Pinheiro Soares²

Resumo

Óxidos mistos NiMgAl, NiMgAlGd e NiMgAlPr foram obtidos a partir da calcinação de compostos tipo hidrotalcita, preparados por coprecipitação a pH variável. No preparo destes materiais foi usado nos cálculos o teor de 15% de níquel. A composição dos óxidos mistos foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Os óxidos mistos preparados foram empregados na reforma a vapor de biogás simulado, com 70% de metano (CH₄) e 30% de dióxido de carbono (CO₂), na temperatura de 750 °C, pressão atmosférica, e razão vapor/carbono (S/C) de 3,2. Este processo de reforma de biogás gera gás de síntese, mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), que pode ser usado para obtenção de hidrogênio, metanol, hidrocarbonetos, entre outros produtos. Após a reação de reforma, a quantidade de carbono depositada nos catalisadores foi determinada por análise termogravimétrica (ATG). Os óxidos mistos preparados possuem teor de níquel entre 17-18%, acima do valor estabelecido de 15% de níquel no preparo. O óxido misto 15NiMgAlGd possui 1,0% de gadolínio, enquanto 15NiMgAlPr possui 1,1% de praseodímio. As conversões de CH₄ obtidas foram 97,9%, 98,6% e 99,4% para os óxidos mistos 15NiMgAl, 15NiMgAlGd e 15NiMgAlPr, respectivamente. A razão H₂/CO variou entre 3,3 a 3,5, mostrando que o processo é mais indicado para obtenção de hidrogênio a partir do gás de síntese produzido. A quantidade de carbono depositada na superfície dos catalisadores foi maior para 15NiMgAl (5,6%) e menor para 15NiMgAlGd (4,9%) e 15NiMgAlPr (4,8%). Estes resultados indicam que gadolínio e praseodímio atuam como promotores em óxidos mistos NiMgAl obtidos de compostos tipo hidrotalcita.

Palavras-chave: reforma a vapor, biogás, óxidos mistos, níquel, gadolínio, praseodímio.

Introdução

O biogás é obtido da digestão anaeróbia de material orgânico, como dejetos de animais, resíduos agrícolas e efluentes industriais. Normalmente, a digestão anaeróbia é realizada em biorreatores chamados de biodigestores, existindo diferentes configurações destes equipamentos (Atelge et al., 2020).

Os principais constituintes do biogás são metano (CH₄) e dióxido de carbono (CO₂), além de outros compostos minoritários, como sulfeto de hidrogênio (H₂S). Devido à alta concentração de CH₄, normalmente entre 50-75% em volume, o biogás é bastante usado para produção de energia térmica e elétrica (Atelge et al., 2020, Scarlat, 2018).

¹ Engenheiro químico, doutor em Engenharia Química, pesquisador da Embrapa Agroenergia, emerson.schultz@embrapa.br

² Química, doutora em Química, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, itania.soares@embrapa.br

Entretanto, o biogás pode ter outras aplicações, como a sua conversão em gás de síntese para produção de compostos químicos, como metanol, dimetil éter, etanol, hidrocarbonetos, entre outros. Processos de reforma são usados para converter o biogás em gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) (Amaral et al., 2020, Hernandez; Martin, 2018).

A reforma a vapor de biogás engloba reações de reforma a vapor e de reforma seca de metano, por isso também é chamada de birreforma de biogás. Este processo normalmente é realizado em temperaturas entre 700 a 850 °C e pressões entre 1 a 7 bar. Dependendo da razão CH_4/CO_2 do biogás e da razão CH_4/H_2O na alimentação do reator, o gás de síntese obtido possui razão H_2/CO entre 2 a 4 (Tuna et al., 2018, Roy et al., 2018).

Catalisadores a base de níquel têm sido usados na reforma a vapor de biogás (Tuna et al., 2018). A partir da calcinação de compostos tipo hidrotalcita contendo níquel são obtidos catalisadores com excelente dispersão do níquel e com bom desempenho catalítico em processos de reforma de metano e biogás (Schultz; Correia; Soares, 2020; Serrano-Lotina et al., 2011). Entretanto, catalisadores a base de níquel sofrem desativação devido a formação de carbono, bloqueando os poros do catalisador e, consequentemente, o fluxo de gás (Tuna et al., 2018).

A adição de promotores aos catalisadores de Ni é realizada para diminuir a formação de carbono. Os elementos de terras raras, que incluem os elementos da série dos lantanídeos, têm sido usados como promotores em catalisadores de níquel, apresentando aumento na redutibilidade do Ni, introdução de novos sítios básicos e melhora do desempenho catalítico, sem rápida desativação pela deposição de carbono (Liu et al., 2016). Dentre estes elementos, estão gadolínio e praseodímio, os quais foram usados como promotores em catalisadores de Ni empregados na decomposição de metano (Anjaneyulu et al., 2015).

Dessa forma, no presente trabalho foram preparados óxidos mistos NiMgAl, sem ou com adição de gadolínio ou praseodímio para serem utilizados na reforma a vapor do biogás simulado, avaliando-se a conversão dos reagentes, a razão H_2/CO e a quantidade de carbono formada na superfície dos óxidos mistos.

Material e Métodos

Material

Foram utilizados níquel hexa-hidratado ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98,5%), nitrato de magnésio hexa-hidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98,0%), nitrato de alumínio nono-hidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98,0%), nitrato de gadolínio hexa-hidratado ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,5%), nitrato de praseodímio hexa-hidratado ($Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,9%), hidróxido de sódio (NaOH) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 99,5%) da Sigma-Aldrich; lã de quartzo (99,995% de pureza em SiO_2 , tamanho da fibra de 4 μm), da Actquartzo Industrial.

Preparo dos catalisadores

Três compostos tipo hidrotalcita de níquel (Ni), magnésio (Mg) e alumínio (Al) foram preparados por coprecipitação a pH variável, sendo que um foi adicionado de gadolínio

e outro de praseodímio. Estes compostos foram calcinados para sua decomposição e obtenção dos óxidos mistos 15NiMgAl, 15NiMgAlGd e 15NiMgAlPr, sendo que 15 representa o teor de níquel usado nos cálculos relacionados com o preparo dos catalisadores. Para o preparo, duas soluções aquosas foram utilizadas: solução de nitratos (A) contendo $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, sem ou com $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e com razão molar de $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{3+} + \text{M}^{2+})$ de 0,25; e solução (B) de Na_2CO_3 e NaOH (B). A solução (A) foi lentamente adicionada à solução (B), mantida em agitação vigorosa, permanecendo em agitação por mais 30 min após a adição e envelhecida por 21 h em repouso. Em seguida, a suspensão resultante foi filtrada usando bomba de vácuo, sendo o sólido obtido lavado com água deionizada a 60 °C. Os compostos tipo hidrotalcita obtidos foram secos a 110 °C por 18 horas e moídos. A calcinação destes compostos resultou nos óxidos mistos utilizados.

Reação de reforma a vapor de biogás simulado

A reforma a vapor de biogás simulado foi realizada em reator tubular de leito fixo, da marca PID Eng&Tech, na temperatura de 750 °C e pressão atmosférica, empregando 60 mg dos óxidos mistos preparados, os quais foram colocados sobre uma camada de lã de quartzo contida em um suporte de aço inoxidável. O reator foi aquecido por 80 min em um fluxo de argônio de 30 NmL/min, atingindo 750°C nesta etapa. Posteriormente, o catalisador foi reduzido por 2 h em fluxo de hidrogênio de 30 NmL/min. Após o reator foi purgado com fluxo de argônio de 30 NmL/min por 10 min. Em seguida, o reator foi alimentado com a mistura reacional, primeiro sem passar pelo reator (modo By-pass) para sua caracterização e depois passando pelo reator. Uma razão molar $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ de 2,33:1 foi usada para simular um biogás com 70% de CH_4 e 30% de CO_2 . Uma razão vapor/carbono (S/C) de 3,2 foi empregada nos experimentos. Os fluxos dos reagentes foram de 15,68 NmL/min de CH_4 , 6,72 NmL/min de CO_2 e 0,04 mL/min de H_2O . O fluxo de saída do reator foi analisado em linha usando um cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-2014), equipado com detector de condutividade térmica e detector de ionização de chama.

Caracterização dos óxidos mistos

A composição química dos óxidos mistos foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). A quantidade de carbono depositada nos óxidos mistos após a reação de reforma a vapor de biogás foi determinada por análise termogravimétrica, aquecendo as amostras em fluxo de ar sintético da temperatura ambiente até 1.000 °C, sob uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, monitorando a variação de massa.

Resultados e Discussão

Os teores de níquel, gadolínio e praseodímio dos óxidos mistos são apresentados na Tabela 1. Os valores de níquel obtidos estão acima dos valores usados nos cálculos do preparo dos compostos tipo hidrotalcita. A lavagem da lama com água destilada levemente ácida durante o preparo pode ter causado a dissolução seletiva do magnésio, provocando o aumento nos teores de níquel (Michalik et al., 2008). Os teores de

gadolínio e praseodímio obtidos estão próximos do valor usado nos cálculos (1,0 % em massa).

Tabela 1. Teores de níquel, gadolínio e praseodímio dos óxidos mistos preparados.

Óxido misto	Metal (% em massa)		
	Níquel	Gadolínio	Praseodímio
15NiMgAl	17,2	---	---
15NiMgAlGd	18,5	1,0	---
15NiMgAlPr	17,8	---	1,1

A reforma a vapor de biogás simulado foi realizada usando os óxidos mistos 15NiMgAl, 15NiMgAlGd e 15NiMgAlPr. Os resultados estão na Figura 1 para o óxido misto 15NiMgAlPr.

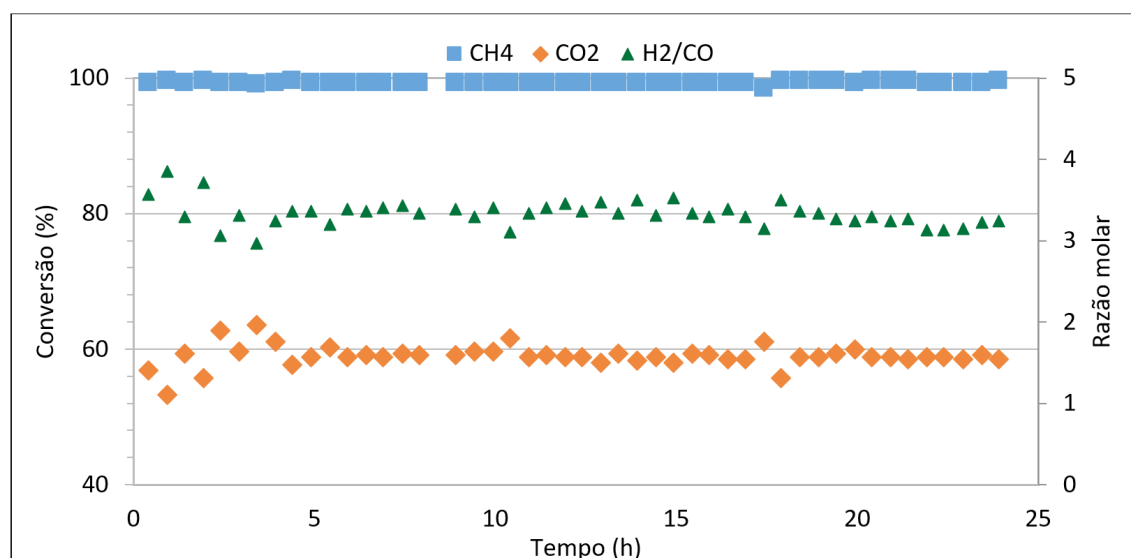


Figura 1. Conversão de CH₄ e de CO₂, e razão molar H₂/CO, na reforma a vapor de biogás simulado a 750 °C e razão S/C de 3,2, usando 15NiMgAlPr.

De acordo com os resultados da Figura 1, a conversão de CH₄ esteve próxima de 99%, enquanto a conversão de CO₂ ficou em torno de 60%, usando o óxido misto 15NiMgAlPr como catalisador. A reação de reforma a vapor de metano é a mais importante no processo de reforma a vapor de biogás, enquanto a reforma seca é inibida na presença de vapor (Guilhaume et al., 2019). Por isso, a conversão de CH₄ é maior que a de CO₂. A razão molar H₂/CO apresentou valores em torno de 3, o que está de acordo com a estequiometria da reforma a vapor de metano (Rahbari et al., 2018).

A Tabela 2 apresenta os valores médios da conversão de CH₄ e de CO₂ e da razão molar H₂/CO na reforma a vapor de biogás simulado a 750 °C e razão S/C de 3,2.

Tabela 2. Valores médios da conversão de CH_4 e de CO_2 e da razão molar H_2/CO na reforma a vapor de biogás simulado a 750 °C e razão S/C de 3,2.

Óxido misto	\bar{X}_{CH_4} (%)	\bar{X}_{CO_2} (%)	$\bar{R}_{\text{H}_2/\text{CO}}$
15NiMgAl	97,9	55,3	3,5
15NiMgAlGd	98,6	59,3	3,4
15NiMgAlPr	99,4	58,9	3,3

As conversões médias de CH_4 variaram entre 97,9 e 99,4%. Os óxidos mistos contendo terras raras apresentaram valores maiores de conversão média de CH_4 , sendo que a maior conversão foi obtida pelo óxido misto 15NiMgAlPr. A conversão média de CO_2 variou entre 55,3 e 59,3%. A conversão média de CO_2 foi maior para os óxidos mistos com terras raras que para o óxido misto 15NiMgAl. As razões molares H_2/CO médias variaram entre 3,3 e 3,5. Assim, o gás de síntese obtido é mais indicado para produção de hidrogênio. De acordo com a literatura, razões molares entre 3,26 e 5,66 foram obtidas na reforma de biogás simulado, contendo 60% de CH_4 e 40% de CO_2 , a 750 °C e razão S/C de 1,5 (Roy et al., 2015). Desta forma, os resultados obtidos estão dentro da faixa de valores encontrados na literatura.

Análises termogravimétricas (ATG) foram realizadas para determinar a formação de carbono nos catalisadores usados na reforma a vapor de biogás, sendo que os resultados estão na Figura 2.

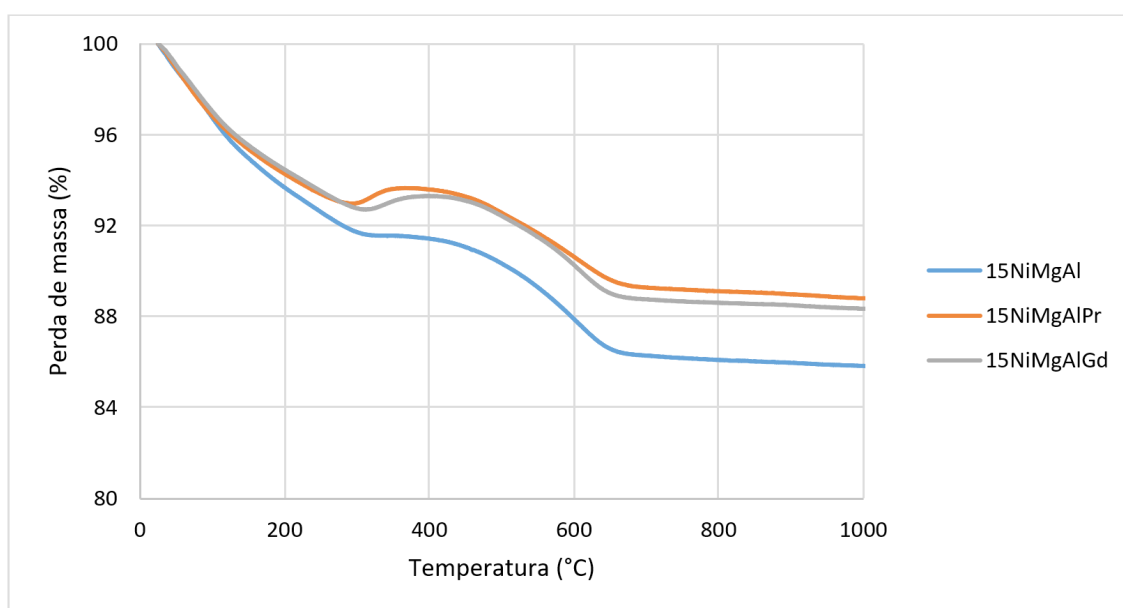


Figura 2. Análises termogravimétricas (ATG) dos óxidos mistos após a reação de reforma a vapor de biogás simulado.

De acordo com os resultados de ATG da Figura 2, inicialmente ocorre uma perda de massa, principalmente, devido a eliminação de umidade. Após, para o óxido misto 15NiMgAl a perda de massa fica estável entre 320-360 °C, enquanto para os outros óxidos há um aumento de massa em torno de 290-380 °C para 15NiMgAlPr, e em

torno de 310-410 °C para 15NiMgAlGd. Este aumento de massa para os óxidos mistos 15NiMgAlPr e 15NiMgAlGd estão relacionados com a oxidação de Ni reduzido (Niu et al., 2019).

Neste trabalho, a quantidade de carbono depositada na superfície dos óxidos mistos foi estimada pela perda de massa após 400 °C, pois em temperaturas inferiores há perda de umidade e de CO₂ adsorvido nos óxidos mistos devido a elevada basicidade destes materiais (Serrano-Lotina et al., 2011). Os valores calculados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3. Quantidade de carbono depositada na superfície dos óxidos mistos.

Óxido misto	Carbono (%)
15NiMgAl	5,6
15NiMgAlGd	4,9
15NiMgAlPr	4,8

Assim, a quantidade de carbono depositada na superfície dos óxidos mistos indica que a adição dos metais de terras raras diminui a formação de carbono durante a reação de reforma de biogás simulado. Estes metais são usados como promotores em catalisadores de níquel devido à melhora no desempenho catalítico, como consequência da maior dispersão e redutibilidade do níquel e menor deposição de carbono na superfície destes catalisadores (Serrano-Lotina et al., 2011). Desta forma, os resultados obtidos indicam que gadolínio e praseodímio atuam como promotores em óxidos mistos NiMgAl.

Conclusão

Os óxidos mistos contendo gadolínio e praseodímio, 15NiMgAlGd e 15NiMgAlPr, apresentaram conversões de CH₄ acima do valor encontrado para o óxido misto 15NiMgAl. Além disso, a quantidade de carbono depositada na superfície dos óxidos mistos 15NiMgAlGd e 15NiMgAlPr foi menor que para 15NiMgAl. Isto mostra que os metais gadolínio e praseodímio atuam como promotores em óxidos mistos NiMgAl obtido a partir de compostos tipo hidrotalcita, incrementando o desempenho catalítico, com menor deposição de carbono na superfície destes catalisadores.

Agradecimentos

À Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF), processo 0193.001586/2017, pelo apoio financeiro.

Referências

- AMARAL, A. F.; PREVITALI, D.; BASSANI, A.; ITALIANO, C.; PALELLA, A.; PINO, L.; VITA, A.; BOZZANO, G.; PIROLA, C.; MANENTI, F. Biogas beyond CHP: The HPC (heat, power & chemicals) process. *Energy*, v. 203, p. 117820, 2020.
- ANJANEYULU, C.; NARESH, G.; KUMAR, V. V.; TARDIO, J.; RAO, T. V.; VENUGOPAL, A. Influence of Rare Earth (La, Pr, Nd, Gd, and Sm) Metals on the Methane Decomposition Activity of Ni-Al Catalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 3, n. 7, p. 1298-1305, 2015.

ATELGE, M. R., KRISA, D., KUMAR, G., ESKICIOGLU, C., NGUYEN, D. D., CHANG, S. W. ATABANI, A. E., AL-MUHTASEB, A., UNALAN, S. Biogas production from organic waste: recent progress and perspectives. **Waste and Biomass Valorization**, v. 11, n. 3, p. 1019-1040, 2020.

GUILHAUME, N., BIANCHI, D., WANDAWA, R. A., YIN, W., SCHUURMAN, Y. Study of CO₂ and H₂O adsorption competition in the combined dry/steam reforming of biogas. **Catalysis Today**, 2020.

HERNANDEZ, B.; MARTIN, M. Optimization for biogas to chemicals via tri-reforming. Analysis of Fischer-Tropsch fuels from biogas. **Energy Conversion and Management**, v. 174, p. 998-1013, 2018.

LIU, H., WIERZBICKI, D.; DEBEK, R.; MOTAK, M.; GRZYBEK, T.; COSTA, P.; GÁLVEZ, M. E. La-promoted Ni-hydrotalcite-derived catalysts for dry reforming of methane at low temperatures. **Fuel**, v. 182, p. 8-16, 2016.

MICHALIK, A., SERWICKA, E. M., BAHARANOWSKI, K., GAWEL, A., TOKARZ, M., NILSSON, J. Mg, Al-hydrotalcite-like compounds as traps for contaminants of paper furnishes. **Applied Clay Science**, v. 39, p. 86-97, 2008.

NIU, J., LILAND, S. E., YANG, J., ROUT, K. R., RAN, J., CHEN, D. Effect of oxide additives on the hydrotalcite derived Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. **Chemical Engineering Journal**, v. 377, p. 119763, 2019.

RAHBARI, A., RAMDIN, M., VAN DEN BROEKE, L. J., VLUGT, T. J. Combined steam reforming of methane and formic acid to produce syngas with an adjustable H₂: CO ratio. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 31, p. 10663-10674, 2018.

ROY, P. S., PARK, C. S., RAJU, A. S., KIM, K. Steam-biogas reforming over a metal-foam-coated (Pd-Rh)/(CeZrO₂-Al₂O₃) catalyst compared with pellet type alumina-supported Ru and Ni catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 12, p. 12-20, 2015.

ROY, P. S., SONG, J., KIM, K. PARK, C. S., RAJU, A. S. CO₂ conversion to syngas through the steam-biogas reforming process. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 25, p. 275-282, 2018.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J.-F.; FAHL, F. Biogas: Developments and perspectives in Europe. **Renewable energy**, v. 129, p. 457-472, 2018.

SCHULTZ, E. L.; CORREIA, J. V. N.; SOARES, I. P. **Preparo de óxidos mistos Ni-Mg-Al com metais de terras raras para aplicação na reforma de biogás**. Comunicado técnico, 14. Brasília, DF: Embrapa Agroenergia, 2020. Disponível em <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1123224>, acesso em 19 set. 2020.

SERRANO-LOTINA, A., RODRÍGUEZ, L., MUÑOZ, G., MARTIN, A. J., FOLGADO, M. A., DAZA, L. Biogas reforming over La-NiMgAl catalysts derived from hydrotalcite-like structure: Influence of calcination temperature. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 11, p. 961-967, 2011.

TUNA, C. E., SILVEIRA, J. L., DA SILVA, M. E., BOLOY, R. M., BRAGA, L. B., PÉREZ, N. P. Biogas steam reformer for hydrogen production: Evaluation of the reformer prototype and catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 4, p. 2108-2120, 2018.